

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-82909

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月28日

B 29 C 41/12

2121-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミド成形体の製造法

⑯ 特 願 昭62-241324

⑰ 出 願 昭62(1987)9月26日

⑱ 発 明 者 富 田 俊 彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 荒 木 俊 雄 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑳ 発 明 者 山 口 勝 彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ㉑ 発 明 者 藤 田 時 男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ㉒ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

ポリイミド酸またはポリイミドの溶液を支持体表面に塗布し、次いでこれを溶解度パラメーターが5～9.4である有機溶媒と接触せしめ、支持体表面に塗布された上記溶液中の溶媒の5～80重量%を抽出除去し、その後加熱により残存溶媒の除去およびイミド転化、または残存溶媒の除去を行なうことを特徴とするポリイミド成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリイミド(以下、PIと称す)成形体の新規な製造法に関する。

(従来の技術)

PIは耐熱性、電気絶縁性、機械的特性および化学的特性に優れており、フィルム、管状体等種々の形状に成形し、利用されている。

PI成形体の製造法としては、PI前駆体(ポリイミド酸)溶液を熱部提供係数の大きな管状芯材の外周面を被覆するように押出し、次に該溶液と相溶性のある凝固液と接触させて溶液中の溶媒を抽出除去し、次いで加熱し、溶媒の除去およびイミド転化を行なってPI管状体を形成せしめ、その後芯体を分離する方法(特開昭60-203427号公報)が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記方法に用いる凝固液は低級アルコール、低級カルボン酸、ケトン或いは水等であり、PI前駆体溶液中の溶媒と相溶性がよいものである。

かような凝固液を芯材外周面に押出されたPI前駆体溶液から成る被覆層と接触させると、相溶性の良さに起因して、該溶液中の溶媒が急速に凝固液中に移行する。

この溶媒の凝固液中への急速移行により、被覆層表面は多孔質構造(白濁不透明)になることがあり、これを加熱して前駆体をイミド転化しても、機械的特性(引張強度、弾び)が不十分で、また

特開昭64-82909 (2)

外観も悪いことがあった。

従って、本発明は多孔質構造でなく、全体が緻密構造であり、機械的特性に優れ、外観も良いPI成形体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記現状に鑑み鋭意検討の結果、PIまたはPI前駆体であるポリアミド酸の溶液を支持体表面に塗布し、これを特定の有機溶媒と接触せしめ、該溶液中の溶媒の所定量を抽出除去し、次いで加熱することにより所望の目的が達成されることを知り、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係るPI成形体の製造法は、ポリアミド酸またはPIの溶液を支持体表面に塗布し、次いでこれを溶解度パラメーターが5~9.4である有機溶媒と接触せしめ、支持体表面に塗布された上記溶液中の溶媒の5~80重量%を抽出除去し、その後加熱により残存溶媒の除去およびイミド転化、または残存溶媒の除去を行なうことを特徴とするものである。

本発明に用いる溶液としては、例えば特開昭

59-161432号公報、特開昭59-161433号公報等に記載されているポリイミド溶液、或いは芳香族テトラカルボン酸2無水物(或いはその誘導体)と芳香族ジアミンの略等モルを有機極性溶媒中で反応させて得られるポリアミド酸溶液を挙げることができる。

上記芳香族テトラカルボン酸2無水物の具体例としては、ピロメリット酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン2無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン2無水物等が挙げられる。

また、芳香族ジアミンの具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジア

ミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、テラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ペンタジン、3, 3'-ジメチルペンタジン、3, 3'-ジメチルペンタジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

更に、有機極性溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホトリアミド等が挙げられる。これら有機極性溶媒にはクレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等を混合することもできる。

芳香族テトラカルボン酸2無水物と芳香族ジアミンを溶媒中で反応させてポリアミド酸を得る際におけるモノマー濃度は、種々の条件に応じて設定し得るが、通常5~30重量%である。また、

反応温度は通常80℃以下好ましくは5~50℃であり、反応時間は通常2~10時間程度である。

このようにして芳香族テトラカルボン酸2無水物と芳香族ジアミンを有機極性溶媒中で反応させるとポリアミド酸が生成され、反応の進行に伴ない溶液粘度が上昇するが、本発明においては固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を得るのが好適である。固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を用いて形成したPI成形体は、熱劣化に対する抵抗性が特に優れている特徴を有する。

ポリアミド酸溶液の固有粘度は、該ポリアミド酸溶液中からポリアミド酸を取り出し、このポリアミド酸を所定の溶媒に溶解せしめて、その溶液粘度を測定した後、下記(I)式によって算出した値である。

$$\text{固有粘度} = \frac{\text{自然対数}(\log_e) \frac{\text{溶液粘度}}{\text{溶媒粘度}}}{C} \quad \dots (I)$$

上記(I)式中のCは溶液100ml中のポリアミド酸

特開昭64-82909 (3)

のグラム数を示している。

このようにして得られるポリアミド酸溶液を本発明に使用する際、その粘度が高い場合には適当な溶媒で希釈し、粘度を低くして用いることもできる。

本発明の方法においては、先ず、ポリアミド酸またはPIの溶液が支持体の表面に塗布される。支持体は後に行なわれる加熱に耐え得るものであれば特に限定されず使用でき、その材質の具体例としてはガラス、金属、フッ素樹脂等を挙げることができる。

上記支持体の形状は目的とするPI成形体の形状に応じて選択でき、フィルム、シート或いは板状体を得る場合は、板状、エンドレスベルト状の支持体を、管状体を得る場合は管状支持体を用いる。

ポリアミド酸またはPIの溶液を支持体表面に塗布するのは、例えば下記方法によることができる。

(a)板状、エンドレスベルト状の支持体上に溶液

を流延、ロールコーター、ナイフコーター等により塗布する方法。

(b)管状支持体の外周面に溶液を押出し塗布する方法。

(c)管状支持体の内周面に溶液を充填し、次いで該支持体内に球状体や弾丸状体を定行させ(このとき支持体を高速回転させてもよい)、過剰の溶液を除去することにより、管状支持体内周面に塗膜を形成する方法。

このように支持体表面にポリアミド酸またはPIの溶液を塗布する際の溶液の粘度は、塗布の方法、塗布厚さ等に応じて設定できるが、通常、約10～10000ポイズ(塗布作業温度での粘度、B型粘度計での測定値)である。また、溶液中のポリアミド酸或いはPIの濃度は、通常、約5～30重量%好ましくは10～20重量%である。

なお、PI成形体を形成した後、該成形体を支持体から剥離するような場合には、上記塗布に先立ち、支持体の表面にシリコン樹脂、フッ素樹脂等による離形処理を施すことができる。

本発明においては、かようにして支持体表面にポリアミド酸またはPIの溶液が塗布された後、これが浸漬法、吹き付け法等により有機溶媒と接触せしめられる。

この有機溶媒との接触は、ポリアミド酸溶液またはPI溶液中の溶媒を抽出除去せしめ、支持体表面にポリアミド酸またはPIの残留を凝固形成せしめるために行なうものであり、有機溶媒としては、溶解度パラメーターが5～9.4、好ましくは6～9.2のものを用いる。溶解度パラメーターが上記範囲外の有機溶媒を用いること、機械的特性の優れた成形体を得られず、所期の目的が達成できない。

溶解度パラメーターが5～9.4の有機溶媒としては、例えばベンゼン(9.15)、トルエン(8.91)、キシレン(8.8)等の芳香族炭化水素、n-ヘプタン(7.24)、n-ヘキサン(7.42)、n-オクタン(7.55)、iso-オクタン(8.85)等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン(8.18)、シクロペンタン(8.7)等の脂環式炭化水素等を使用し得

る。

この抽出工程においては、支持体表面に塗布されたポリアミド酸或いはPIの溶液中に含有される溶媒の5～80重量%好ましくは10～70重量%を除去するように、有機溶媒との接触時間を調整する。溶媒の抽出除去量が少なすぎると、後に行なわれる加熱時に多量の溶媒の蒸発により、成形体中での発泡を生じ、機械的特性の低下を生ずることがあり、また加熱時に割れ等を生じ、均一厚さの成形体を得られない不都合がある。また、抽出除去量が多すぎると、支持体表面に凝固形成された薄層が脆く、加熱工程を実施し難い不都合がある。

上記の如く、特定範囲の溶解度パラメーターを有する有機溶媒を用いて抽出除去を行えば、支持体表面に塗布されたポリアミド酸またはPIの溶液中の溶媒と有機溶媒(凝固剤)両者の相溶性の関係から、溶媒の凝固液への移行が緩慢となり、多孔質となるようなことがないのである。

本発明においては上記抽出除去工程の後、加熱

が行なわれる。この加熱は、残存樹脂の除去およびイミド転化（ポリアミド酸溶液を用いた場合）、または残存樹脂の除去（PI 溶液を用いた場合）のために行なりものである。

この加熱は前者の場合は、樹脂、閉鎖水等の蒸発によるガイド形成を回避するため、約 80 ~ 180 °C の温度で約 20 ~ 60 分間加熱して樹脂を除去し、次いで 250 ~ 350 °C の温度で約 20 ~ 60 分間加熱して閉鎖水等を蒸発させると共にイミド転化させる多段加熱法を採用するのが好ましい。一方、後者の場合は、閉鎖水への考慮は不要であり、加熱は樹脂の蒸発温度以上で行なりことができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの等モルを N-メチル-2-ピロリドン中（モノ

マー濃度 20 重量%）において、温度 20 °C で 5 時間反応させて粘度 35000 ポイズ（50 °C、B 型粘度計での値）、固有粘度 2.8 のポリアミド酸溶液を得る。

この溶液 100 重量部に対し、N-メチル-2-ピロリドン 33 重量部を加えて希釈し、更に 50 °C に加熱し、粘度 1500 ポイズに調整する。

この溶液をガラス板（支持体）上に厚さ 300 μ m に流延流布し、これをトルエン中に 5 分間浸漬して引き上げる。トルエン中への浸漬により、N-メチル-2-ピロリドンの 32 重量%が抽出除去され、ガラス板上にポリアミド酸樹脂が形成される。

次に、これを室温で 10 分間風乾させ、140 °C、220 °C および 300 °C の温度で順次加熱（時間は各々 60 分間）し、残存樹脂の除去、閉鎖水等の除去およびイミド転化を行なり。

その後、室温まで冷却し、ガラス板から PI フィルム（褐色透明、厚さ 75 \pm 5 μ m）を剝離した。

このフィルムの機械的特性を温度 25 °C、引張

速度 50 mm/min の条件で測定して得た結果を下記表 1 に示す。

実施例 2

トルエンに代えキシレンを用いる以外は実施例 1 と同様にして PI フィルムを得た。

なお、この場合、キシレンへの浸漬により抽出除去されたピロリドンは 33 重量%であった。

実施例 3

トルエンに代えイソオクタンを用い、浸漬時間を 10 分間とする以外は実施例 1 と同様にして PI フィルムを得た。

なお、この場合、イソオクタンへの浸漬により抽出除去されたピロリドンは 35 重量%であった。

実施例 4

トルエンに代えシクロヘキサンをを用い、浸漬時間を 10 分間とする以外は実施例 1 と同様にして PI フィルムを得た。

なお、この場合、シクロヘキサンへの浸漬により抽出除去されたピロリドンは 35 重量%であった。

比較例 1

トルエンに代え水（溶解度パラメーター（23.4））を用い、浸漬時間を 10 分間とする以外は実施例 1 と同様にして PI フィルムを得た。

この場合、水への浸漬により抽出除去されたピロリドンは 30 重量%であった。

比較例 2

トルエンに代えメチレンクロライド（溶解度パラメーター 9.7）を用い、浸漬時間を 10 分間とする以外は実施例 1 と同様にして PI フィルムを得た。

この場合、メチレンクロライドへの浸漬により抽出除去されたピロリドンは 32 重量%であった。

比較例 3

トルエンへの浸漬時間を 120 分間とする以外は実施例 1 と同様にして PI フィルム（白黄色不透明）を得た。

この場合、トルエンへの浸漬により抽出除去されたピロリドンは 82 重量%であった。

第 1 表

	フィルム厚さ (μ m)	引張り強さ (kg/cm ²)	伸び (%)
実施例 1	75 \pm 5	33.2	25
• 2	75 \pm 4	32.5	24
• 3	75 \pm 6	30.7	20
• 4	75 \pm 6	31.4	22
比較例 1	75 \pm 8	25.0	17
• 2	75 \pm 10	20	16
• 3	75 \pm 5	14	16

(発明の効果)

本発明は上記のように構成され、支持体表面にポリアミド酸またはPIの溶液を塗布し、これを特定範囲の溶解度パラメーターを有する有機溶媒と接触せしめ、前記溶媒中に含有される溶媒の移行を緩慢に行なうようにしたので、得られるPI成形体は緻密構造となり、機械的特性が向上したものである。